

⑫ 公開特許公報(A) 平1-280076

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月10日

D 06 M 15/263

7438-4L

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ポリアミド繊維材料に耐汚染性を付与する方法

⑯ 特 願 平1-59508

⑰ 出 願 平1(1989)3月10日

優先権主張 ⑱ 1988年3月11日 ⑲ 米国(US) ⑳ 166884

⑳ 発 明 者 ジョン チェングーチ アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム セン
ユング チヤング ター(番地なし)㉑ 発 明 者 メイナード ヘンリー アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム セン
オルソン ター(番地なし)㉒ 出 願 人 ミネソタ マイニング アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム セン
アンド マニユファ ター(番地なし)
クチュアリング カン
パニー㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名
最終頁に続く明細書の序言(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミド繊維材料に耐汚染性を付与する方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリアミド繊維材料を、ポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの組合せを含む水性処理溶液と接触させ、該繊維基体を乾燥させることから成るポリアミド繊維材料に酸性着色剤に対する耐汚染性を付与する方法であつて、該ポリアミド繊維基体が改良された酸性着色剤耐汚染性を有するように、前記のポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの組合せが十分な量で供給され、かつ、溶解度および分子量を有することを特徴とする前記の方法。

(2) コポリマーが、メタクリル酸とモノカルボン酸、ポリカルボン酸、無水物、カルボン酸または無水物の置換または未置換エステルもしくはアミド、ニトリル、ビニルモノマー、ビニリデンモノマー、モノオレフィン状またはポリ-オレフィン状モノマー、複素環式モノマーまたはそれらの組

合せであるモノマーとのコポリマーまたはメタクリル酸、ナトリウムスルホステレンおよびステレン；メタクリル酸、硫酸化ヒマシ油およびアクリル酸；およびメタクリル酸、エチルアクリレートおよび硫酸化ヒマシ油のターポリマーである請求項1の方法。

(3) 前記のモノマーが、1～4個のアルキル炭素原子を有するアルキルアクリレート、イタコン酸、ナトリウムスルホステレンまたは硫酸化ヒマシ油である請求項3の方法。

(4) メタクリル酸が前記のメタクリル酸のコポリマーの約30～100重量%を構成する請求項1の方法。

(5) 前記のポリメタクリル酸および前記のメタクリル酸のコポリマーの下部の90重量%が約2500～250,000の範囲内の重量平均分子量を有する請求項1の方法。

(6) 前記の基体がナイロン66繊維であり、そして前記のポリメタクリル酸および(または)前記のメタクリル酸のコポリマーが、前記のポリアミ

ド繊維基体の重量に基づいて少なくとも約0.1重量%の量で存在する請求項1の方法。

(7) 請求項1の方法によつて製造されたポリアミド繊維基体。

(8) ポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの組合せを含む請求項1の方法において有用な水性溶液であつて、該溶液が前記のポリアミド繊維基体に改良された酸性着色剤耐汚染性を付与することができ^るように、前記のポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの組合せが十分な量で供給され、かつ、溶解度および分子量を有することを特徴とする前記の水性溶液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐汚染性を有するナイロンカーペットのようなポリアミド繊維材料を得る方法並びにかように処理されたポリアミド繊維材料に関する。

ナイロンカーペットのようなポリアミド繊維物品は多くの食品および飲料に一般に見出されるような天然または人工酸性着色剤による汚染に特に

ホニクと脂肪族アルデヒドとの縮合生成物、酸化フェノール、ナフタレンとホルムアルデヒドとの縮合生成物が含まれる。

U.S.P. 2,205,883 (Graves) には、メタクリル酸それ自体の重合、並びにメタクリル酸と他の物質との共重合の酸性重合生成物であるなめし剤が開示されている。

U.S.P. 3,408,319 (Rau) には、(A)メタクリル酸、アクリル酸またはこれら酸の混合物と(II)硫酸化不飽和油との混合物の共重合によつて製造されるなめし組成物が開示されている。使用される不飽和酸は好ましくは75~100%がメタクリル酸であり、25~0%がアクリル酸であり、そして一般に独占的なメタクリル酸の使用が価格並びに効果の点で最も実際的である。硫酸化油の量は酸モノマーの10~25重量%である。

U.S.P. 3,594,744 (Anderle 等) には、少なくとも30℃の最低フィルム形成温度を有し、かつ少なくとも35℃のガラス転移温度を有するポリマーおよび金属塩を含み、そして汚れた基体

感受性を有する。かようなポリアミド繊維物品に酸性着色剤に対する耐汚染性を経済的に付与する方法の必要性は長い間認識されてきた。慣用の加工並びに処理工程の間にポリアミド繊維物品に耐久性のある耐汚染性を付与することができる方法が特に望ましい。

U.S.P. 3,961,881 (Sumner 等) には、染色、パディングまたは印刷法により織物材料に、少なくとも1個のカルボン酸基を含有する分散染料のpH7未満の水性分散液をなめし剤の存在下で適用し、それによつてすぐれた耐汚染性を有する均染を付与する合成ポリアミド織物材料の染色方法が開示されている。Sumner 等によつて示されたように、天然薬剤の例には、タンニン酸および植物タンニンが含まれ、合成薬剤にはナフトール、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、フェノール、ナフタレン、ホルムアルデヒドおよび酸の縮合生成物、ジヒドロキシジフェニルスルホンとホルムアルデヒドとの縮合生成物、ジヒドロキシジフェニルスルホンスル

に適用後に粘着性フィルムを形成する水性清浄用組成物が開示されている。粘着性フィルムに付着したよごれは前記の組成物の乾燥の結果として断片になり除去可能な残渣を形成する。この組成物は、好ましくはカルボン酸モノマーおよび軟質モノマーおよび(または)硬質モノマーから誘導されるポリマーを含有する。好ましい軟質モノマーは、ビニルアセテート、およびアルキル基が1~12個の炭素原子を含有するアクリル酸のアルキルエステルである。好適な硬質モノマーには、低級アルキル基が1~3個の炭素原子を含有するアルキルメタクリレート、シクロアルキル基が5~7個の炭素原子を含有するシクロアルキルアクリレート並びにメタクリレートおよび硬質ビニルモノマーが含まれる。酸モノマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびクロトン酸並びにアルキル基が1~8個の炭素原子を含有するイタコン酸およびマレイン酸のモノアルキルエステルが含まれる。

U.S.P. 4,081,383 (Warburton, Jr.

等)には、カーペットおよびカーペット用糸のよごれ防止処理が開示されている。カーペット製造の前にカーペットまたはカーペット用糸を、(A)メタクリルエマルジョンコポリマーとエポキシ樹脂とのブレンドまたは(B)エポキシモノマー単位を有するメタクリル酸エマルジョンコポリマーのいずれかで被覆する。いずれの場合でも、コポリマーは40～75重量%のメタクリル酸を含有し、そして、ポリマー物質の硬化被覆のガラス転移温度は少なくとも50℃である。

U.S.P. 4,334,876 (Beier 等)には、革染材を、アクリル酸およびメタクリル酸から成る群から選ばれる少なくとも一員および所望によりアクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステルおよび脂肪酸不飽和乾性油から成る群から選ばれる1種以上の重合性化合物の重合によつて製造される合成ポリマー組成物の水性分散液または溶液による一次処理、次いで Schorlemmer 尺度によつて0～45%塩基度を有するジルコニウムなめし用化合物による二次処理

コポリマーなめし剤を使用するなめし革の製造方法が開示されている。

U.S.P. 4,699,812 (Munk 等)には、繊維を酸性条件下で8～24個の炭素原子を含有する脂肪酸スルホン酸の溶液と接触させることによつて、遊離アミノ基含有繊維、特にポリアミド繊維に耐汚染性を付与する方法が開示されている。

本発明では一態様においてポリアミド繊維材料を、ポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの組合せを含む水性処理溶液と接触させ、かつ該基体を乾燥させることから成るポリアミド繊維材料を酸性着色剤に対して耐汚染性を付与する方法であつて、前記のポリアミド繊維材料が改良された酸性着色剤耐汚染性を有するように前記のポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの組合せが十分な量で供給され、かつ、溶解度および分子量を有することを特徴とする前記の方法が提供される。下記に示す試験方法によつて処理基体を評価したとき、一般に少なくとも5の等級は満足であり、等級7は良

を含む多段なめし工程に処する方法が開示されている。

U.S.P. 4,388,372 (Champaneria 等)には、カルボキシ官能性ビニルポリマー、エポキシ樹脂および第三アミンの反応生成物である変性エポキシ樹脂と組合せたクエン酸ウレタンのパーフルオロアルキルエステルおよび弗素化アルコールから成る織物フィラメント用の耐久性耐よごれ性被覆組成物が開示されている。変性エポキシ樹脂反応生成物製造用に使用する好ましいビニル樹脂は、スチレン/エチルアクリレート/メタクリル酸のターポリマー、特にモノマーのモル比が、それぞれ約1:1:2であるターポリマーである。

U.S.P. 4,526,581 (Prentiss 等)には、メタクリル酸の少なくとも60モル%の残基およびメチル、エチル、プロピルおよびブチルアクリレートから選ばれる少なくとも1種のアルキルアクリレートの少なくとも約5モル%の残基を含むコポリマーなめし剤であり、該コポリマーが約3,500～9,000の重量平均分子量を有する該

好であり、そして等級8は優秀である、この試験法は一般的汚染試験溶液であるFD & C Red Dye 40の水性溶液で基体进行处理する。

本発明の他の態様において、前記のポリアミド基体が改良された酸性着色剤に対する耐汚染性を有するように十分な量で供給され、かつ、溶解度および分子量を有するポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの混合物を含む水性処理溶液で処理されたポリアミド繊維基体が供給される。一般に少なくとも5の等級が満足であり、等級7は良好であり、等級8は優秀である。

本発明の別の態様において、ポリアミド繊維材料に酸性着色剤に対する耐汚性を付与するのに有用な水性溶液であつて、ポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの組合せを含み、該溶液が前記のポリアミド繊維基体に改良された酸性着色剤に対する耐汚染性を付与するように、前記のポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの組合せが十分な量で供給され、かつ溶解度および分子量を有することを

特徴とする前記の水性溶液が提供される。一般に少なくとも5の等級は満足であり、等級7は良好であり、そして等級8は優秀である。

本発明において有用なポリメタクリル酸、メタクリル酸のコポリマーまたはそれらの組合せは、親水性である。本明細書で使用する「メタクリルポリマー」の用語には、ポリメタクリル酸ホモポリマー並びにメタクリル酸と1種以上の他のモノマーとから形成されるポリマーを含む。メタクリル酸と共重合させるのに有用なモノマーは、エチレン状不飽和を有するモノマーである。かようなモノマーには、例えば、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、並びに無水物；カルボン酸並びに無水物の置換および未置換エステルおよびアミド；ニトリル；ビニルモノマー；ビニリデンモノマー；モノオレフィン状およびポリ-オレフィン状モノマー；および複素環式モノマーが含まれる。

代表的なモノマーには、例えばアクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニチン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、

豆油および硫酸化脱水ヒマシ油が含まれる。特に有用なモノマーには、例えば、1~4個の炭素原子を有するアルキルアクリレート、イタコン酸、ナトリウムスルホステレンおよび硫酸化ヒマシ油である。例えばナトリウムスルホステレンとステレン、および硫酸化ヒマシ油とアクリル酸のようなモノマーの混合物も、もちろん、メタクリル酸と共重合させることができる。

本発明に有用なメタクリルポリマーは、エチレン状不飽和モノマーの重合のための当業界において周知の方法を使用して製造できる。

好ましくはメタクリルポリマーの約30~100重量%、さらに好ましくは60~90重量%がメタクリル酸で構成される。ポリマー中におけるメタクリル酸の最適割合は、使用されるモノマー、ポリマーの分子量および物質が使用されるpHに依存する。エチルアクリレートのような水不溶性モノマーをメタクリル酸と共重合させるときは、これらはメタクリルポリマーの約40重量%までを構成する。アクリル酸、スルホエチルアクリレ

酸、オレイン酸、パルミチン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、前記の酸のアルキルまたはシクロアルキルエステル、例えばエチル、ブチル、2-エチルヘキシル、オクタデシル、2-スルホエチル、アセトキシエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチルおよびヒドロキシプロピルアクリレート並びにメタクリレートのような1~18個の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキルエステル、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミドおよび1,1-ジメチルスルホエチルアクリルアミドのような前記の酸のアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ステレン、α-メチルスチレン、p-ヒドロキシステレン、クロロステレン、スルホステレン、ビニルアルコール、N-ビニルピロリドン、ビニルアセテート、ビニルクロライド、ビニルエーテル、ビニルサルファイド、ビニルトルエン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、エチレン、イソプタチレン、ビニリデンクロライド、硫酸化ヒマシ油、硫酸化鯨油、硫酸化大

ートのような水溶性モノマーをメタクリル酸と共重合させるときは、水溶性モノマーが好ましくはメタクリルポリマーの30重量%以下を構成し、そして、好ましくはメタクリルポリマーが約50重量%までの水不溶性モノマーを含む。

メタクリルポリマーは、一般にポリマーの均一な適用および繊維表面中への浸透が可能のように十分に水溶性でなければならない。しかし、ポリマーが過度に水溶性のときは、酸性着色剤に対する耐汚染性並びに洗浄耐久性が減少する。

ポリマーのガラス転移温度は、約35℃と低くてもよいが、比較的高いガラス転移温度が好ましい。230℃またはこれ以上の高いガラス転移温度を有するポリマーを使用するときは、ポリアミド繊維基体の耐よごれ性が改良される追加利点を得られる。

メタクリルポリマーの重量平均分子量および数平均分子量は、該ポリマーによつて十分な耐汚染性が付与されるような分子量でなければならない。一般にポリマー物質の下部の90重量%が好まし

くは約2500~250,000の範囲内、さらに好ましくは約3000~100,000の範囲内の重量平均分子量を有する。一般に、ポリマー物質の下部の90重量%が好ましくは約500~200,000の範囲内、さらに好ましくは約800~10,000の範囲内の数平均分子量を有する。一般に、ポリマーの分子量が高いときには、比較的多量の水溶性モノマーが好ましく、またはポリマーの分子量が低いときは、比較的少ない量の水溶性または水不溶性モノマーが好ましい。

本発明に全般的に有用な商用として入手できるメタクリルポリマーには、Rohm & Haas 社から入手できる LeukotanTM 970、LeukotanTM 1027、LeukotanTM 1028、および LeukotanTM QR1083 が含まれる。

使用するメタクリルポリマーの量は、ポリアミド基体に所望程度の耐汚染性を付与するのに十分な量でなければならない。一般に基体がナイロン66のときには、基体がナイロン6または羊毛の場合より少ない適用量が使用できる。ポリアミド

繊維がオートクレープのような湿った条件下で糸をヒートセットしたヒートセットカーペット用糸の場合には、実質的に乾燥条件下でヒートセットした糸より高い適用量を必要とする。使用するメタクリルポリマーの量は、繊維がナイロン66カーペット用糸の場合には、繊維重量に基づいて好ましくは少なくとも約0.1重量%、さらに好ましくは少なくとも約0.5重量%、最も好ましくは少なくとも約1重量%である。ナイロン6カーペット用繊維を処理するときは、使用するメタクリルポリマーの量は、繊維重量に基づいて好ましくは少なくとも約0.5、さらに好ましくは少なくとも約1重量%である。

一般に、メタクリルポリマーは水性溶液から適用される。溶液のpHは、好ましくは約7以下であり、さらに好ましくは約5以下である。3重量% owt (繊維重量に基づいて) を超えるメタクリルポリマーの量は、一般に、追加利点は殆んどなく、かつ、繊維をさらさらした風合にする。

メタクリルポリマーは、カーペットのベック

(beck) 染色において使用されるような水性消費浴から適用することができる。メタクリルポリマーを水性染料浴溶液に添加し、染料と並流的に消費させる。一般に、染料浴は沸点温度またはその近くで10~90分またはそれ以上保持し、染料およびメタクリルポリマーを消費させる。

あるいはまた、染料が消費された後に水性染料浴に添加するか、または染料浴を排出し、新水を添加した後にメタクリルポリマーを添加する。一般に、浴は沸騰またはその近くの温度でメタクリルポリマーが消費されるのに十分な時間、通常10~90分間維持する。

メタクリルポリマーは KusterTM または OttingTM カーペット染色装置のような連続染色の間に添加できる。メタクリルポリマーは水性染料溶液に直接添加し、その溶液を慣用のようにポリアミドカーペットに適用する。あるいはまた、メタクリルポリマーを、染料適用前の浸潤工程の間に適用できる。

メタクリルポリマーはまた、パディング作業の

間ポリアミド材料に添加できる。これは別個の工程として、または湿潤剤、柔軟剤および均染剤のような各種の慣用の仕上剤の適用と連携させて行うことができる。溶液の適用後にポリアミド材料は慣用のように乾燥させる。

メタクリルポリマーは、また、当業界で周知である発泡法によつても適用できる。メタクリルポリマーは、一般に、発泡剤も含む水性溶液から適用する。使用する発泡剤は発泡染色の典型的に使用されるものである。

メタクリルポリマーはまた、当業者に周知の他の方法によつてポリアミド織物に適用できる。他の好適な方法には、パディング、Kuster FlexnipTM 装置で実施できるような低圧パディング、Otting International から入手できるような吹付アプリーケーターまたは絞りロールのような水分減少具を備える必要のない浸漬ボックスによる適用が含まれる。メタクリルポリマーは、これらの方法により一般に水性溶液から周囲条件で適用され、次いで15~180秒間スチーミングし、

そして乾燥させるかまたは水性溶液から60°~90°のような高められた温度にし、15~180秒間つり下げ、次いで乾燥させる。

メタクリルポリマーはまた、カーペットシヤンプー処理の間にナイロンカーペットに適用できる。有用な方法には、スクラビング機械および水蒸気または熱水クリーニング機械の使用が含まれる。

撥油および撥水性を付与するためのフルオロケミカル組成物もメタクリルポリマーと共に適用できる。フルオロケミカル組成物は、適切量で処理溶液に添加できる。

次の限定されない実施例で本発明を説明する。実施例において、別記しない限りすべての比は重量比であり、パーセントは重量%である。

実施例において次の汚染試験を使用した：45分ベック染色サイクルで青色分散染料を使用して染色してある6.5gのカーペット試料を、0.008重量%のFD&C Red Dye No. 40および0.04重量%のクエン酸を含有する40gの水性溶液中に浸漬した。溶液を室温、すなわち22°Cで8時間

被染試料上に留まるようにした。流出する水道水で試料をすすぎ洗いし、乾燥させ、段階的等級尺度を使用して評価した、この尺度は1~8の範囲であり、1は赤色汚染の認め得る除去のないことを表わし、8は赤色汚染の完全な除去を表わす。一般に少なくとも5の8時間耐汚染性は満足であり、少なくとも7は良好、そして8は優秀である。メタクリルポリマー(ポリマーA)の製造：

還流コンデンサー、機械かく拌機および温度計を備えた反応容器に、14gの硫酸化ヒマシ油(75%固形分)および95gの脱イオン水を装入した。この溶液を90°Cまで加熱し、そして1.2gの過硫酸アンモニウムを添加した。この溶液に47.6gのメタクリル酸、11.9gのアクリル酸および55gの水中の5gの過硫酸アンモニウムを約1時間にわたり同時に滴下添加した。反応混合物を90°Cで90分間さらにかく拌し、次いで50°Cに冷却した。得られたコポリマー溶液を50%の水性水酸化ナトリウム9.7gの添加によつてpH4.3に部分的に中和した。得られた生成

物は39.3%コポリマー固形分を含有した。

ポリマーB~Kは、第1表に示したモノマーおよび反応体比を使用して、ポリマーAの製造において使用したのと同じ方法によつて製造した。

第 1 表

ポリマー	反 応 体	反 応 体 比
A	メタクリル酸	68
	スルホン化ヒマシ油	15
	アクリル酸	17
B	メタクリル酸	100
C	メタクリル酸	80
	エチルアクリレート	20
D	メタクリル酸	65
	エチルアクリレート	35
E	メタクリル酸	80
	エチルアクリレート	20
F	メタクリル酸	84
	硫酸化ヒマシ油	16
G	メタクリル酸	80

	ナトリウムスルホステレン	10
	ステレン	10
H	メタクリル酸	81
	硫酸化ヒマシ油	10
	エチルアクリレート	9
I	メタクリル酸	68
	硫酸化ヒマシ油	15
	アクリル酸	17
J	アクリル酸	100
K	アクリル酸	70
	エチルアクリレート	30

ポリマーLは、瓶に46gの水、8gのメタクリル酸、2gのナトリウムスルホステレン、0.3gのメルカプトプロピオン酸を順序に関係なく入れ、そして最後に0.3gの過硫酸カリウムを添加した。瓶を真空にし、そして翌朝で3回パージした。瓶の栓を締め、そして瓶を72°Cの温度の水浴中にかく拌下に16時間置いた。得られたポリマー溶液は透明、かつ流動性であり、19重量%

のポリマー固形分を有した。

ポリマーM～Qは、第2表に示したモノマーおよび反応体比を用いポリマーLの製造において使用したのと同様な方法によつて製造した。

第 2 表

メタクリル ポリマー	反 応 体	反応体比
L	メタクリル酸	80
	ナトリウムスルホステレン	20
M	メタクリル酸	50
	ナトリウムスルホステレン	50
N	メタクリル酸	80
	イタコン酸	20
O	メタクリル酸	80
	ビニルアセテート	20
P	メタクリル酸	80
	1,1-ジメチルスルホエチル アクリルアミド	20
Q	メタクリル酸	80
	ヒドロキシエチルアクリレート	20

ポリマーRは、次の成分を使用したのを除いてポリマーMの製造に使用した方法を使用して製造した：92gの水、16gのメタクリル酸、2gのナトリウムスルホステレン、2gのステレン、0.6gのメルカプトプロピオン酸、0.6gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを順序に関係なく入れ、そして最後に0.6gの過硫酸アンモニウムを添加した。ポリマーRは、U.S.P. No. 4,081,383の実施例1に記載の方法によつて製造した。

かように製造した各種のポリマーの下部の90重量%重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)を、Waters Assoc. から入手できる4個のUltraspherogel カラム、すなわち、線状1000、500および250を有するカラム列およびAmerican Polymer Standards Company から入手できるポリアクリル酸標準を使用して測定した。この結果を第3表に示す。

第 3 表

ポリマー	Mw	Mn
B	8,100	2,680
C	85,500	3,380
D	58,000	3,430
E	2,920,000	414,000
F	5,820	2,460
H	8,470	3,410
J	5,830	1,331
K	36,611	5,490
S	532,000	47,634

すべて Rohm & Haas 社から商用として入手できる数種のメタクリル酸基剤ポリマーである LeukotanTM 970、LeukotanTM 1027、LeukotanTM 1028 および LeukotanTM QR 1083 およびこれら Rohm & Haas 社から入手できるアクリル酸基剤ポリマーである LeukotanTM LP 1042 の下部の90重量%の重量平均分子量および数平均分子量を測定した。この結果を第4表に示す。

第 4 表

ポリマー	Mw	Mn
Leukotan TM 970	6,360	2,320
Leukotan TM 1027	9,020	2,910
Leukotan TM 1028	9,460	5,592
Leukotan TM QR 1083	5,280	1,410
Leukotan TM LP 1042	2,560	1,400

実施例1～14および比較例C1～C4

実施例1において、20%水性酸を使用して pH 4.0 に調整した92gの水中に0.35gのポリマー^{LA}固体を含有する処理溶液を調製した。連続処理工程をシミュレートして、処理溶液をドライプレス中に注ぎ、80℃に加熱した。湿式条件下でヒートセットした BASF から入手できるナイロン6繊維を使用して調製した染色カーペット試料23gを2分間スチーミングし、次いで、処理溶液が確実に浸透するよう圧力を加えて処理溶液中に1分間浸漬した。処理試料を30 psi で絞りロールに通し過剰の液体を除去し、次いで70℃で

45分間、そして130°Cで10分間乾燥させた。

実施例2～14および比較例C1～C4においては、第5表に示すポリマーを使用したのを除いて実施例1のようにナイロン6カーペット試料を調製し、かつ、処理した。

各試料の耐汚染性を評価し、その結果を第5表に示す。

第 5 表		
実施例	ポリマー	耐汚染性
1	A	7
2	B	6
3	C	7
4	D	7
5	F	7
6	G	7
7	H	8
8	I	7
9	L	6
10	N	6
11	O	5
12	Q	5
13	R	7
14	P	5
C1	E	3
C2	J	2
C3	K	2
C4	M	4

第5表のデータから分かるように、本発明のポリマー（実施例1～14）では、湿式ヒートセットしたナイロン6カーペット試料にすぐれた耐汚染性が付与される。比較例では、高分子量メタクリル酸基剤コポリマーで処理した比較例1およびそれぞれポリアクリル酸およびアクリル酸コポリマーで処理した比較例C2およびC3は、特に不良な耐汚染性を示した。

実施例15および比較例C5およびC6

試料を次の商用として入手できるポリマーで処理したのを除いて、湿式ヒートセットナイロン6絨織から製造したカーペットを使用して実施例1のようにカーペット試料を調製した：実施例15 - LeukotanTM 970、Rohm & Haas社から入手できるメタクリル酸基剤ポリマー；比較例C5 - LeukotanTM LP 1042、Rohm & Haas社から入手できるアクリル酸基剤ポリマー；および比較例C6 - AcrysolTM RM-5、Rohm & Haas社から入手できるアクリル酸基剤モノマー。各試料を耐汚染性に関して試験した。この結果を第6表に示す。

第 6 表	
実施例	耐汚染性
15	7
C5	3
C6	2

第6表のデータから分かるように、メタクリル酸基剤 LeukotanTM 970は良好な耐汚染性を付与するが、アクリル酸基剤 LeukotanTM LP 1042および AcrysolTM RM-5では耐汚染性は殆んど得られない。

比較例C7およびC8

比較例7においては、U.S.P. 3833 (Warburton, Jr. 等)の実施例1の教示に従ってメタクリル酸、スチレンおよびメチルメタクリレート（ポリマー）を製造した。

69部のメタクリル酸、27部のスチレンおよび5部のメチルメタクリレートの混合物を、0.07部の80%活性イソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1.13部のドデシルベンゼンスル

ホソ酸ナトリウム、0.0375部のエチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩および0.0135部の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を含有する80部の水に添加した。得られたエマルジョンを窒素下で30分間脱気した。次いで、1.15部の水中の0.0104部のナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒドを添加した。18分の間に温度が24℃から50℃に上昇した。次いで、0.08部の80%活性インプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドおよび1.15部の水中の0.0104部のナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒドを添加した。得られたポリマーの下部の90重量%は532,000の重量平均分子量および47,600の数平均分子量を有した。

試料を上記で製造したWarburton Jr.等のポリマーで処理したのを除いて湿式ヒートセットナイロン6繊維から製造したカーペットを使用して実施例1のようにカーペット試料を調製した。試料を耐汚染性に関して試験し、わずか2の等級に合格しただけであつたことは耐汚染性不良を示して

Laboratory FFT Model 発泡仕上機を使用し、60:1ブロー比および20%ピクアップ率を使用してカーペット重量に基づいて0.5% LeukotanTM 970の適用量で、湿式条件下でヒートセットしたナイロン66糸から製造したカーペット試料上に発泡させた。試料は120℃で20分間乾燥させた。

実施例17および18においては、LeukotanTM 970の代りにそれぞれポリマーHおよびポリマーJを使用したのを除いて実施例15と同様にカーペット試料を処理した。処理試料は耐汚染性に関して試験した。この結果を第7表に示す。

第 7 表	
実施例	耐汚染性
16	6.5
17	7
18	5

第7表のデータから分かるように、本発明のポリマーは湿式ヒートセットナイロン66カーペッ

ている。

比較例C8においては、20%固形分水性溶液として上記で製造したポリマー200部をWaringTM ブレンダーに添加し、かつ、かく拌した。次いでエポキシ樹脂(DERTM 736、Dow Chemical社から入手できる)(8部)を数分かけて徐々に添加した。ブレンドを23%固形分に希釈した。

試料を上記で製造したコポリマー/エポキシ樹脂で処理したのを除いて湿式ヒートセットナイロン6繊維から製造したカーペットを使用して実施例1のようにカーペット試料を調製した。試料を耐汚染性に関して試験し、僅か等級2に合格したに過ぎないことは不良な耐汚染性しか得られないことを示している。

実施例16~18

実施例16においては、75g/gのLeukotanTM 970、およびAlkaril Chemicals, Inc.から入手できる発泡剤であるAlkafoam D. 10/gを含有する溶液を調製し、Gaston County Dyeing Machine Companyから入手できるGaston County

ト用繊維から製造したナイロンカーペットに適切〜良好な耐汚染性を付与する。

実施例19~22および比較例C9~C11

実施例19においては、20%水性酸を使用してpH5.5に調整した690gの水中に0.69gのポリマーB固体を含有する処理液を用意した。湿式条件下でヒートセットした、BASFから入手できるナイロン6繊維を使用して製造した染色カーペット試料23gを2分間水蒸気処理し、次いで処理液中に入れた。かく拌下で温度を30分間で70℃まで上昇させ、70℃で15分間維持した。試料を浴から取り出し、30psiで絞りロールを通し、次いで70℃で45分間および130℃で10分間乾燥させた。

実施例20~22および比較例C9~C11においては、第8表に示したポリマーをポリマーBの代りに使用したのを除いて実施例19と同様にカーペット試料を処理した。

処理試料を耐汚染性に関して試験した。この結果を第8表に示す。

第 8 表

実施例	ポリマー	耐汚染性
19	B	7.5
20	H	8
21	Leukotan TM 970	7
22	C	7.5
C9	比較例C12のエポキシ樹脂 ブレンド	2
C10	K	2.5
C11	Acrysol TM RM-5	2

第8表のデータから分かるように、メタクリルポリマーは優秀な耐汚染性を付与する。Warburton Jr. 等のポリマー/エポキシ樹脂ブレンドおよびアクリル酸基剤ポリマーでは耐汚染性は殆んど得られない。

実施例 23～25

実施例 23～25 においては、ポリマー A の代りに、各々が Rohm & Haas 社から入手できるメタクリル酸基剤ポリマーであるそれぞれ LeukotanTM 1027、LeukotanTM 1028 および LeukotanTM

で30分間で温度を70℃に上昇させ、70℃で15分間維持した。試料を浴から取り出し、すすぎ洗し、かつ30 psi で絞りロールを取り、次いで70℃で45分間および130℃で10分間乾燥させた。

実施例 27～28 および比較例 C12～C14 においては、ポリマー B の代りに第10表に示したポリマーを使用したのを除いて実施例 26 のように処理した。

処理試料を耐汚染性に関して試験した。この結果を第10表に示す。

第 10 表

実施例	ポリマー	耐汚染性
26	B	8
27	C	8
28	H	8
C12	比較例Bのポリマー	4
C13	J	2
C14	K	3

QR1083を使用したのを除いて実施例1のようにカーペット試料を処理した。処理試料は耐汚染性に関して試験した。この結果を第9表に示す。

第 9 表

実施例	SR
23	7
24	7
25	6

第9表のデータから分かるように、LeukotanTM QR1083は満足より良い耐汚染性が得られたが、LeukotanTM 1027 および LeukotanTM 1028 では良好な耐汚染性が得られた。

実施例 26～28 および比較例 C12～C14

実施例 26 においては、20g 水性酢酸を使用してpH3.5に調整した80gの水中に0.2gのポリマーBを含有する処理浴を用意した。乾式条件下でヒートセットしたナイロン66繊維を使用して製造した20gの染色カーペット試料を2分間水蒸気処理し、次いで処理浴に入れた。かく拌下

第10表のデータから分かるように、本発明のメタクリルポリマーは、ナイロン66カーペット用繊維に適用したときにアクリル酸基剤ポリマー（比較例C13およびC14）よりすぐれた耐汚染性を付与する。さらに比較例C12において使用したメタクリル酸ポリマーはその分子量が高いことのために不満足な性能であつた。

当業者には本発明の範囲並びに精神から逸脱することなく各種の改良および変法が明らかになるであろう、そして、本発明は説明の目的で本明細書に示した事項には拘束されない。

代理人 浅 村 皓

第1頁の続き

⑫発 明 者

イメルダ アグネス
マグリ

アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム セン
ター (番地なし)

手 続 補 正 書 (自発)

平成1年4月20日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第59508号

2. 発明の名称

ポリアミド繊維材料に耐汚染性を
付与する方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4. 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 331

電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名 (6669) 浅 村 皓

5. 補正の対象

明 細 書

6. 補正の内容

別紙のとおり

明細書の浄書 (内容に変更なし)

特